

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-143795

(43)Date of publication of application : 21.05.2002

(51)Int.CI.

B08B 7/00  
G02F 1/13  
G02F 1/1333

(21)Application number : 2000-346864

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD  
CHEMITORONICS CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.2000

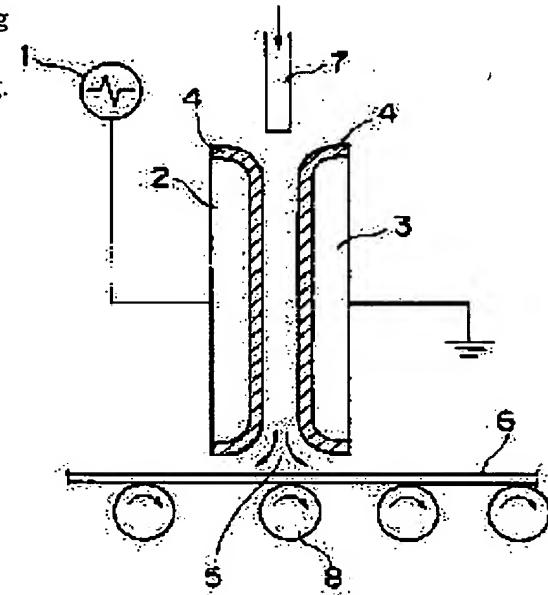
(72)Inventor : YARA TAKUYA  
YUASA MOTOKAZU  
HONMA KOJI

## (54) METHOD FOR CLEANING GLASS SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for cleaning a glass substrate for a liquid crystal which is capable of in-line setting, large area processing, and high-speed processing.

**SOLUTION:** In the method, a solid dielectric is fitted to at least one of facing electrodes of a pair under atmospheric pressure in an atmosphere containing at least 4 vol.% of oxygen, and the glass substrate is brought into contact with discharge plasma generated by applying a pulse electric field between the electrodes.



(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード	(参考)
B08B 7/00		B08B 7/00	2H088	
G02F 1/13	101	G02F 1/13	101	2H090
1/1333	500	1/1333	500	3B116

審査請求 未請求 請求項の数 4 ○ L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-346864 (P 2000-346864)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成12年11月14日 (2000. 11. 14)	(71) 出願人	597125863 株式会社ケミトロニクス 東京都東大和市立野2-703
		(72) 発明者	屋良 卓也 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
		(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二

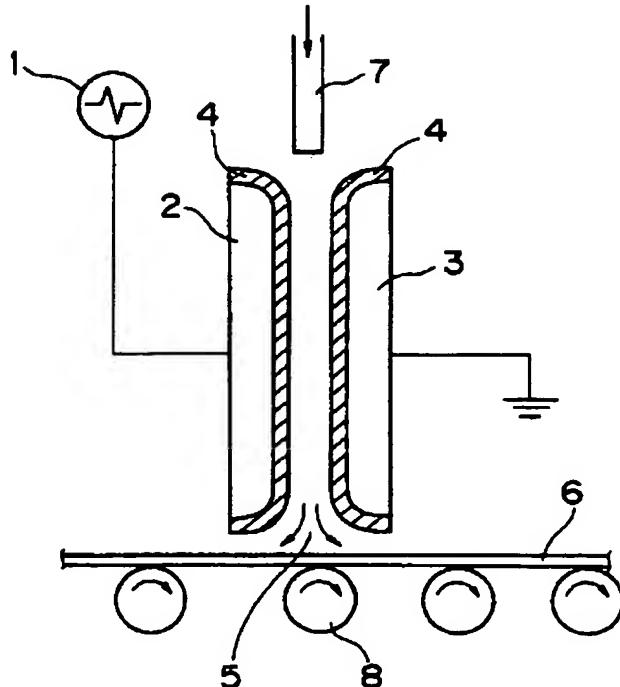
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】液晶用ガラス基板の洗浄方法

## (57) 【要約】

【課題】 インライン化が可能で、大面積処理や処理の高速化の出来る液晶用ガラス基板の洗浄方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、酸素を4体積%以上含有する雰囲気中で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマを液晶用ガラス基板に接触させることを特徴とする液晶用ガラス基板の洗浄方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、酸素を4体積%以上含有する雰囲気中で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマを液晶用ガラス基板に接触させることを特徴とする液晶用ガラス基板の洗浄方法。

【請求項2】 酸素を20～30体積%含有する雰囲気中で発生させた放電プラズマを接触させることを特徴とする請求項1に記載の液晶用ガラス基板の洗浄方法。

【請求項3】 酸素を含有する窒素及び／又は空気からなる雰囲気中で発生させた放電プラズマを接触させることを特徴とする請求項1又は2に記載の液晶用ガラス基板の洗浄方法。

【請求項4】 パルス化された電界が、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40ns～100μs、電界強度が0.5～250kV/cmであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶用ガラス基板の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶用ガラス基板の洗浄方法に関し、特に、大気圧近傍でのパルス電界を利用した放電プラズマにより液晶ガラス基板を洗浄する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子工業界では超LSIや液晶ディスプレイの製造を頂点とするデバイスの微細化要望がますます厳しくなり、これに対応して製品の表面状態からの影響を受けることが多くなり、超精密洗浄技術が必要となってきている。液晶パネルの製造工程では、ガラス基板の洗浄が不可欠であり、一般には湿式法で行われ、例えば、純水によるシャワー洗浄、界面活性剤等の薬剤を用いたブラシ洗浄、純水ブラシ洗浄、純水リンス、純水超音波洗浄、エアーブロー水切り乾燥、赤外線加熱方式等による脱水ペークという工程が順次行われている。しかしながら、この方法は、多くの工程を経なければならず非常に煩雑であり、湿式方法の性質上、一枚毎の枚葉処理であって、インライン化ができないという問題があった。

【0003】 これに対して、乾式洗浄方式であるプラズマ洗浄が注目されている（「月刊エコインダストリー」CMC社刊、2000年8月、p45-54）。プラズマ状態に励起した気体を洗浄に利用するもので、この励起された媒体は汚染物質を化学変化させて揮散させる働きをする。このプラズマ洗浄は、真空プラズマ方式と大気圧プラズマ方式に分類される。

【0004】 真空プラズマ方式は、1.333×10<sup>-4</sup>Pa以下の低圧プラズマでは放電を安定して継続することはできるが、低圧での処理が必要とされるので、真空

チャンバー、真空排気装置等が設置されなければならず、表面処理装置は高価なものとなり、また、この方法により大面積基板を処理する場合には、大容量の真空容器、大出力の真空排気装置が必要になるために、表面処理装置は、更に高価なものとなる。

【0005】 また、6×10<sup>4</sup>Pa～大気圧近傍下の常圧プラズマでは、大面積処理や処理の高速化に対応できるが、雰囲気が限定され、また、放電が安定しないという問題があった。

【0006】 特開平5-275193号公報には、固体誘電体が配設された電極間に、希ガスと処理用ガスとかなる混合ガスを一方向への送流状態に保持し放電プラズマを発生させる基材表面処理装置が開示されている。しかし、この表面処理装置は、開放系の大気圧状態で放電プラズマを発生させる装置であるので、外気の影響を無くし、放電プラズマを基材表面に接触させて所望の表面処理を行う場合には、高速で混合ガスを流す必要があり、大流量のガスを流し続けなければならず、満足のいく表面処理装置とはいえない。

【0007】 さらに、ヘリウムを用いた大気圧プラズマを用いた処理方法等も提案されてきた（例えば、特開平7-99182号公報）。ところが、ヘリウムガスは自然界での存在量が極めて少なく高価である。また、安定的な放電のため、高い割合でヘリウムを使用する必要から、反応に必要な酸素系ガスの添加割合が少なく十分な処理速度効率が得られていない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題に鑑み、インライン化が可能で、大面積処理や処理の高速化の出来る液晶用ガラス基板の洗浄方法を提供する。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電プラズマを特定ガス雰囲気下で発生させて、液晶用ガラス基板の洗浄を行うことができるを見出し、本発明を完成させた。

【0010】 すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下で、酸素を4体積%以上含有する雰囲気中で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマを液晶用ガラス基板に接触させることを特徴とする液晶用ガラス基板の洗浄方法である。

【0011】 また、本発明の第2の発明は、酸素を20～30体積%含有する雰囲気中で発生させた放電プラズマを接触させることを特徴とする第1の発明に記載の液晶用ガラス基板の洗浄方法である。

【0012】 また、本発明の第3の発明は、酸素を含有する窒素及び／又は空気からなる雰囲気中で発生させた放電プラズマを接触させることを特徴とする第1又は2

の発明に記載の液晶用ガラス基板の洗浄方法である。

【0013】また、本発明の第4の発明は、パルス化された電界が、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40ns～100μs、電界強度が0.5～250kV/cmであることを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の液晶用ガラス基板の洗浄方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、大気圧近傍の圧力下、酸素を4体積%以上含有する雰囲気中で、好ましくは、不活性ガス中の酸素含有量が4～30体積%の雰囲気中で、対向する一対の対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の電極間にパルス化された電界、好ましくは、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40ns～100μs、電界強度が0.5～250kV/cmである電界を印加することにより発生させた放電プラズマを液晶用ガラス基板に接触させ、液晶用ガラス基板の有機汚れ等を高速洗浄する方法である。

【0015】本発明において、上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.4 \times 10^4$  Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.3 \times 10^4 \sim 10.4 \times 10^4$  Paの範囲が好ましい。

【0016】上記放電プラズマを発生させる雰囲気が、大気圧近傍の圧力下で、かつ、酸素を4体積%以上、好ましくは4～30体積%、より好ましくは20～30体積%含有させることにより、高密度のプラズマを発生させることができ、高速処理を行うことが可能となる。酸素が4体積%未満であると、高濃度のプラズマが実現しない。また、30体積%を超えても処理効果はそれほど上がらず不経済である。

【0017】本発明の方法において、酸素ガスには、酸素ラジカルを発生させるガスを用いてよい。酸素ラジカルとしては、例えば、酸素分子、励起酸素分子、酸素分子イオン、酸素原子、酸素原子イオン、励起オゾン分子、オゾン分子イオン等が挙げられる。これらの発生源としては、含酸素ガスであれば良く、酸素の他に一酸化炭素、二酸化炭素、空気、水蒸気等も用いることができる。プラズマ中に上記のような酸素を含有するガスを導入すると、非常に活性で酸化力の強いラジカルが発生し、レジストの除去等で知られるアッシングのような酸化処理による不要樹脂の除去にも有効である。

【0018】上記酸素ガス雰囲気中の処理は、不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。酸素以外の雰囲気ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、ヘリウム、窒素、空気等を用いることができ、これらは単独でも2種以上を混合して用いてよい。これらの中では、処理効果と経済性や取り扱い性の兼合いを考慮すると、酸素と窒素及び/又は空気からなる雰囲気が好ましい。従来、大気圧近傍の圧力下におい

ては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、ヘリウムに比較して安価な窒素、アルゴン中における安定した処理が可能である。ただし、空気を用いる場合の酸素含有量は、空気中の酸素も含めた値である。

【0019】上記対向する一対の対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生する放電プラズマが安定化する。固体誘電体を設置せずに電界を印加したり、パルス化されていない電界を用いると放電がアークに移行し、処理を継続することができず、また、基材を損傷するおそれがある。

【0020】上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0021】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0022】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一対の電極は、短絡に至らない適切な距離を開けた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0023】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極とが密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0024】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニア、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。これらの2種を積層して用いてよい。

【0025】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.05～4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高

電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器状のものを用いてもよい。

【0026】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1～50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0027】本発明に用いるパルス電界の電圧波形の例を、図1に示す。図1中の波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。本発明におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ちあがり時間及び立下り時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。

【0028】上記パルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間は、40ns～100μsであることが好ましい。40ns未満では設備上現実的ではなく、100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなる。より好ましくは50ns～5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0029】さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0030】上記パルス電界の周波数は、1～100kHzであることが好ましい。1kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0031】また、ひとつのパルス電界が印加される時間は、1～1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3～200μsである。ここで、上記ひとつのパルス電界が印加される時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0032】上記放電は、電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは、適宜決められるが、電極に印加した際の電界強度が0.5～250kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。電界強度が0.5kV/cm未満であると、処理に時間がかかりすぎ、250kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、パルス電圧の印加において、直流を重畠してもよい。

【0033】本発明の被処理基材である液晶用ガラス基板とは、液晶パネルの製造に用いられるものなら、特に

限定されない。本発明の方法によれば、ガラス基板の有機汚れを高速、かつ効率的に洗浄することができ、また、大面積基板にも対応できる。

【0034】本発明の洗浄方法は、液晶パネルの製造工程で洗浄が必要される工程であれば、特に限定されずに組み込むことができる。特に、ガラス基板受入時の素板に対する洗浄工程に好適である。また、必要に応じて、薬液処理や不織布等による拭き取り処理、基板の過熱冷却処理等と組み合わせてもよい。

10 【0035】プラズマを被処理物に照射する手段としては、例えば、対向する電極間で発生したプラズマ中に被処理物を配置する方法と容器内で発生したプラズマをガス流や電界配置、あるいは磁気的な作用により被処理物に向かって吹き出す方法(リモートプラズマ)等が挙げられる。

【0036】本発明で用いる装置の具体例として、平行平板型電極を用いる装置の一例を図2に示す。図2中、1は電源、2は上部電極、3は下部電極、4は固体誘電体、6は被処理基材をそれぞれ表す。図2の装置は、図示しない容器に入っており、この容器内は処理ガスで充填されている。図2において、ガラス基板の幅を超える長さの上下の平行平板型の放電電極の双方の対向面は固体誘電体で被覆されており、上部電極2と下部電極3との間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、この間を液晶用ガラス基板が搬送されることにより、ガラス基板の表裏両面の洗浄処理がなされる。

【0037】また、ロール型電極を用いる装置の一例を図3に示す。図3中、1は電源、2は上部ロール電極、3は下部ロール電極兼搬送ロール、4は固体誘電体、6は被処理基材をそれぞれ表す。図3において、処理ガスが電極間の放電空間に導入された状態で、上部ロール電極は固体誘電体で被覆されており、上部電極2と下部電極3との間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、この間を液晶用ガラス基板が下部ロール電極兼搬送ロール3により搬送されることにより、ガラス基板の表面の洗浄処理がなされる。

【0038】次に、平行平板型電極を用いたリモートプラズマ装置の一例を図4に示す。図4中、1は電源、2及び3は電極、4は固体誘電体、5はガス放出口、6は被処理基材、7はガス導入管、8は搬送ロールをそれぞれ表す。図4において、処理ガスは矢印方向にガス導入管から電極2及び3の間の放電空間に導入され、電極間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、その放電プラズマをガス放出口5から液晶用ガラス基板6に吹き付け、リモートプラズマ装置そのものを移動させるか、基材6を搬送ロール8により移動させることによりガラス基板表面の洗浄処理がなされる。

【0039】本発明の処理方法において、基板表面から除去された有機物が再付着することを防ぐため、基板の近傍に排気機構を設けて排気を行いながら処理してもよ

い。

【0040】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電洗浄処理では、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧の大きさや、被処理基材、混合ガス配合等によって適宜決定される。さらに、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより洗浄レート等の処理パラメータも調整できる。

【0041】また、本発明の洗浄後の液晶用ガラス基板は、酸素プラズマに接触することにより有機汚れが効率的に除去され、基板の被処理面が親水化される。

【0042】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0043】実施例1

図4に示す処理装置を用いた。図4において、印加電極2と接地電極3は、高さ30cm×幅100cmのステンレス(SUS304)製であり、電極間距離は1mmである。固体誘電体4は、1mm厚のアルミナ系誘電体であり、放出口5は、1mmのスリット状である。搬送ロール8で搬送されるガラス基板と放出口5との距離は、8mmである。電極2と3との間の放電空間にガス導入管7から、酸素25体積%、窒素75体積%の混合ガスが流速10SLMで導入され、以下の条件で、液晶用ガラス基板を走行させながら酸素プラズマ処理を行った。

【0044】プラズマ処理条件

処理ガス：酸素25体積%+窒素75体積%の混合ガス 10SLM

放電条件：波形(a)、立ち上がり/立ち下がり時間5μs、出力300W、周波数10KHz、波高値25kV<sub>pp</sub>、処理時間20sec；発生したプラズマは、アーチ柱のみられない均一な放電であった。

【0045】プラズマ照射部分の処理効果を液晶用ガラス基板の表面を処理前後でESCAでC/Siを測定することにより確かめた。C/Siが10%から0.5%に減少しており、液晶用ガラス基板表面の有機成分が消失していることを確認した。

【0046】実施例2

処理ガスとして、乾燥空気を用いたこと以外は、実施例1と同様にして液晶用ガラス基板の表面の処理を行った。プラズマ照射部分の処理効果を液晶用ガラス基板の表面を処理前後でESCAでC/Siを測定することにより確かめた。C/Siが10%から0.42%に減少

しており、液晶用ガラス基板表面の有機成分が消失していることを確認した。

【0047】比較例1

パルス化された電界の代わりに、波高値8.4kV<sub>pp</sub>、周波数2.4kHzのsin波形の交流電圧による放電を行ったこと以外は、実施例1と同様にして液晶用ガラス基板の表面の処理を行った。ストリーマーが多数見られる不均一な放電状態が確認され、処理ムラが発生した。

【0048】比較例2

処理ガスとして、酸素2体積%とアルゴン98体積%の混合ガスを用い、放電条件として、V<sub>pp</sub>：10kVにする以外は、実施例1と同様にして液晶用ガラス基板の表面の処理を行った。処理効果をESCAで確かめたところ、C/Siが10%から2%に減少した。実施例1と同等の結果を得るために処理時間を延長して、80secにする必要があった。

【0049】

【発明の効果】以上の特徴から、本発明の方法は、大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、液晶パネルの製造工程で付着する有機物を常圧プラズマ処理することで除去する方法として有効である。また、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の速度低下を防ぐことができる。その他、半導体素子のドライエッキングや被処理物の表面に存在する有機汚染物等のクリーニング、レジストの剥離、有機フィルムの密着性の改善、金属酸化物の還元、表面改質などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パルス化された電界の例を示す電圧波形の図である。

【図2】平行平板型電極を用いた洗浄処理装置の例を示す図である。

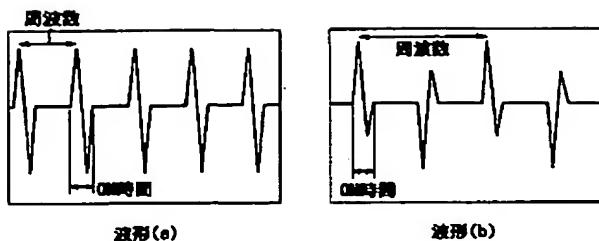
【図3】ロール型電極を用いた洗浄処理装置の例を示す図である。

【図4】平行平板型電極を用いたリモートプラズマ装置の例を示す図である。

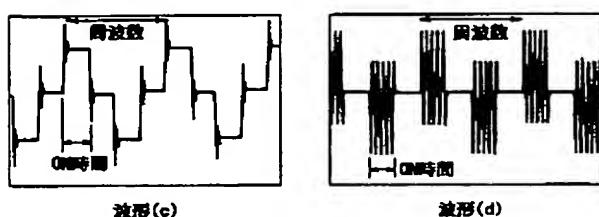
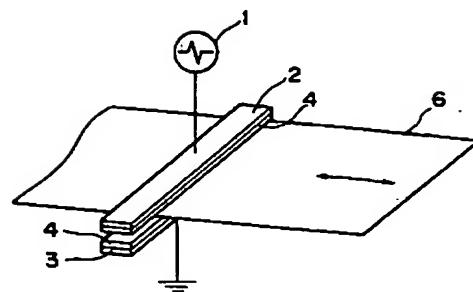
【符号の説明】

- 1 電源(高電圧パルス電源)
- 2 印加電極
- 3 接地電極
- 4 固体誘電体
- 5 ガス放出口
- 6 ガラス基板
- 7 ガス導入管
- 8 搬送ロール

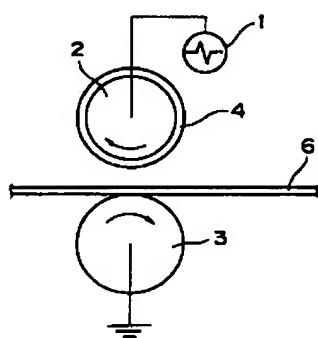
【図 1】



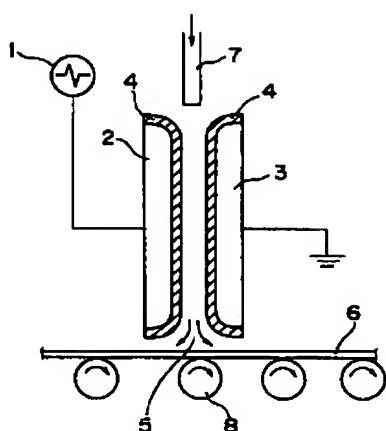
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 湯浅 基和  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 本間 孝治  
東京都東大和市立野2-703 株式会社ケ  
ミトロニクス内  
F ターム (参考) 2H088 FA21 FA24 FA30 MA20  
2H090 JC09 JC19  
3B116 AA02 AB14 BB62 BB89 BC01  
CC05

BEST AVAILABLE COPY